

## Trabajo Fin de Grado

Estudio de la relación de las propiedades de dureza,  
módulo elástico y conductividad térmica con el  
grado de entrecruzamiento en elastómeros de  
poliuretano

Study of the relationship between hardness, elastic  
modulus and thermal conductivity with the crosslink  
degree of polyurethane elastomers

Autor/es

**Daniel Fernández Barles**

Director/es

**Miguel Castro Corella**



## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. Daniel Fernández Barles,

con nº de DNI 18057611N en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado en Ingeniería Mecánica, (Título del Trabajo)

Estudio de la relación de las propiedades de dureza, módulo elástico y  
conductividad térmica con el grado de entrecruzamiento en elastómeros de  
poliuretano

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 24 de Noviembre del 2017

Fdo: Daniel Fernández Barles

# **Estudio de la relación de las propiedades de dureza, módulo elástico y conductividad térmica con el grado de entrecruzamiento en elastómeros de poliuretano**

## **Resumen**

En este TFG se han realizado los ensayos para medir la dureza, la velocidad de propagación de ultrasonidos, la densidad, la conductividad térmica, el módulo elástico a partir del ensayo de compresión, y el grado de entrecruzamiento a partir del ensayo de inmersión en acetona.

Se ha observado que la dureza y el módulo elástico disminuyen conforme aumenta la cantidad de poliol utilizada en la formulación, reflejo de la flexibilidad que aporta este a la cadena polimérica.

Por otra parte las propiedades de conductividad térmica, la densidad y la velocidad de propagación de ultrasonidos se mantienen constantes para todas las formulaciones.

También se ha observado que el factor de hinchamiento estimado a partir del ensayo de inmersión en acetona, aumenta conforme lo hace la cantidad de poliol utilizada en la formulación, esto se debe, a la mayor presencia de zonas flexibles en la cadena polimérica.

Contenido	
1-Introducción .....	1
2. Objetivo del TFG.....	2
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	3
3.1 FORMULACIONES Y MUESTRAS .....	3
3.1.1 FORMULACIONES .....	3
3.1.2 PROBETAS .....	5
3.2 ENSAYOS.....	5
3.2.1 Dureza Shore A y Shore D .....	5
3.2.2 Ensayo de densidad .....	6
3.2.3 Ensayo de ultrasonidos: velocidad de propagación.....	6
3.2.4 Conductividad térmica.....	7
3.2.5 Ensayo de compresión .....	7
3.2.6 Ensayo de hinchamiento .....	8
4. RESULTADOS .....	9
4.1 DUREZA .....	9
4.2 Densidad .....	10
4.3 Velocidad de propagación .....	11
4.4 Conductividad térmica.....	11
4.5 Compresión.....	12
4.6 Hinchamiento .....	13
5 ANÁLISIS .....	14
5.1 RELACIÓN DUREZA-MÓDULO ELÁSTICO .....	14
5.2 GRADO DE ENTRECRUZAMIENTO (GE).....	16
5.3 VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE ULTRASONIDOS Y CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.....	19
6 CONCLUSIONES.....	20
7 BIBLIOGRAFÍA .....	21
7. ANEXOS .....	24
ANEXO I FÓRMULAS .....	24
ANEXO II EQUIPOS UTILIZADOS .....	24
Dureza.....	24
Densidad .....	25
Ultrasonidos.....	26
Conductividad térmica.....	26
Compresión.....	27
Hinchamiento .....	27
ANEXO III NORMAS UNE-ISO .....	28
ANEXO IV RESULTADOS .....	31
Dureza.....	31
Velocidad de propagación de ultrasonidos .....	32
Densidad .....	32
Espesor .....	33
Diámetro .....	33
Conductividad térmica.....	34
Compresión.....	34
Módulo elástico .....	35
Hinchamiento .....	36

# 1-Introducción

Entre los materiales poliméricos, se encuentran los llamados elastómeros, cuya principal característica es su capacidad para soportar grandes deformaciones elásticas. Existen diferentes familias de elastómeros, en las que cabe destacar los elastómeros de poliuretano por su gran versatilidad, y a los cuales pertenecen los materiales que se van a estudiar en este trabajo fin de grado (TFG),

Los poliuretanos (PU) son la única clase de polímeros que pueden mostrar un comportamiento termoplástico, elastomérico y termoestable, dependiendo de su composición química y morfológica. Fueron desarrollados hace más de 75 años por el profesor alemán Otto Bayer, como una alternativa para el caucho. Actualmente se han mejorado las formas de obtención de los poliuretanos lo que ha permitido que tengan un amplio rango de aplicaciones, como por ejemplo pinturas, recubrimientos, elastómeros, aislantes, fibras elásticas, espumas etc. (figura 1). En general son sumamente adaptables y sostenibles como solución para los desafíos que enfrenta nuestra sociedad, en los que impone demandas especiales para los materiales.[1]

Básicamente, los elastómeros de PU están formados por cadenas con segmentos rígidos y otros flexibles que al interaccionar los primeros entre sí via puentes de hidrógeno y fuerzas de London, forman bloques o dominios rígidos de tamaño nanométrico(10-300 nm) en el seno de una matriz compuesta por las parte de las cadenas flexible(dominios blandos) (figura 2). Estos bloques actúan con puntos de entrecruzamiento físicos que dotan al material de sus propiedades elastoméricas.

Además, se puede conseguir, en base a la formulación utilizada, la formación de entrecruzamientos químicos entre las cadenas (figura 3). Ambos tipos de entrecruzamiento contribuyen al denominado grado de entrecruzamiento (GE). Las múltiples formulaciones posibles dan lugar a PU que combinan dureza, elasticidad y resistencia mecánica como propiedades fundamentales, por lo que, en el caso de piezas sometidas a condiciones de trabajo muy exigentes y que requieren a la vez una alta fiabilidad y duración, poseen unas características propias inmejorables.



Figura 1 Aplicaciones de PU [1]

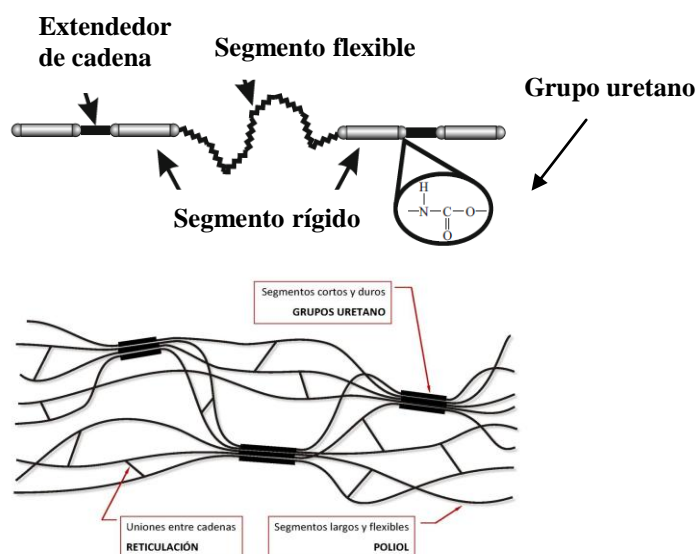


Figura 2 Esquema de la microestructura de elastómeros de P

a) Cadena lineal de PU b) Dominios o bloques

El conocimiento de estas propiedades resulta esencial en las aplicaciones donde están presentes esfuerzos compresivos como una de las variables a considerar para su diseño y fabricación. Ejemplos de estas aplicaciones son arandelas, bandajes, casquillos, elementos de embutición, juntas de estanqueidad, resortes de estampación o ruedas.

Además, la acumulación de calor, bajo condiciones dinámicas, en los PU es mayor que en los elastómeros convencionales y es una causa común de un fallo prematuro. Debido a la baja conductividad térmica ( $k$ ) de los PU, el calor generado por la fricción interna no puede ser disipado. Por lo tanto este efecto es importante a la hora de diseñar las piezas de poliuretano, y por ello es de interés conocer su conductividad térmica.

INELAS POLIURETANOS S.L. es una empresa española, ubicada en Zaragoza, dedicada a la fabricación de elastómeros de poliuretano, los cuales son registrados con la marca INAPRENE®.[4] Algunos ejemplos de las aplicaciones de los productos fabricados por dicha empresa son los revestimientos interiores de tubo de acero, aplicaciones en minas y plantas de áridos minerales o aplicaciones en máquinas tuneladoras. (figura 3)



**Figura 3** Productos INESLAS [4]

Este TFG es la continuación de otro realizado en el año 2016, que estudiaba el comportamiento de elastómeros de poliuretano, obtenidos siguiendo las formulaciones comerciales más habituales de la empresa INELAS, en ensayos de deformación remanente por compresión a temperaturas elevadas, y de la resistencia al desgaste.

## 2. Objetivo del TFG

El propósito de este TFG es estudiar las propiedades de dureza ( $H$ ), módulo elástico ( $E$ ) y conductividad térmica ( $k$ ) y su relación con el grado de entrecruzamiento ( $GE$ ) en elastómeros de poliuretano comerciales de la empresa INELAS POLIURETANO S.L. obtenidos según sus formulaciones más habituales. Se pretende evaluar la posibilidad de determinar  $E$  a partir de una medida de  $H$  en estos elastómeros. El conocimiento de la relación entre las propiedades citadas y el  $GE$ , y por ello con la variación de composición del elastómero, es importante para ayudar en la selección del más adecuado para determinadas aplicaciones donde estas propiedades son relevantes.

De acuerdo con el objetivo planteado para este TFG, la memoria consta de los siguientes apartados, además de la introducción y el planteamiento del objetivo a seguir: En el apartado 3 se describen las formulaciones estudiadas y se realiza una breve descripción de los ensayos. En el apartado 4 se muestran los resultados obtenidos de la dureza, densidad, ultrasonidos, compresión e hinchamiento, mientras que en el apartado 5 se analizan dichos resultados. En el apartado 6 se exponen las conclusiones.

Finalmente en el apartado 7 se recopila la bibliografía empleada. A la memoria propiamente dicha se le añaden unos anexos, recopilados en el apartado 8, que aportan una información más detallada de los materiales ensayados, los equipos utilizados, todos los resultados de los ensayos, etc. con la finalidad de servir de complemento para la perfecta comprensión de la memoria.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

Este TFG es esencialmente un trabajo de laboratorio usando probetas cilíndricas (entregadas por la empresa) de los elastómeros a estudiar, y que han sido obtenidas en las instalaciones industriales de la propia empresa. Las medidas de todas las propiedades se han realizado en las mismas probetas con el objeto de minimizar la variabilidad. En concreto se han llevado a cabo medidas de dureza Shore A y Shore D, de velocidad de propagación de ultrasonidos (US), de conductividad térmica con la técnica modificada de fuente plana transitoria, de densidad por el método de empuje, de compresión y de hinchamiento por inmersión en acetona.

En este apartado se describen las formulaciones y muestras utilizadas y se explican brevemente los distintos ensayos. Para una información más completa de ambos aspectos se puede consultar el anexo I y II.

#### **3.1 FORMULACIONES Y MUESTRAS**

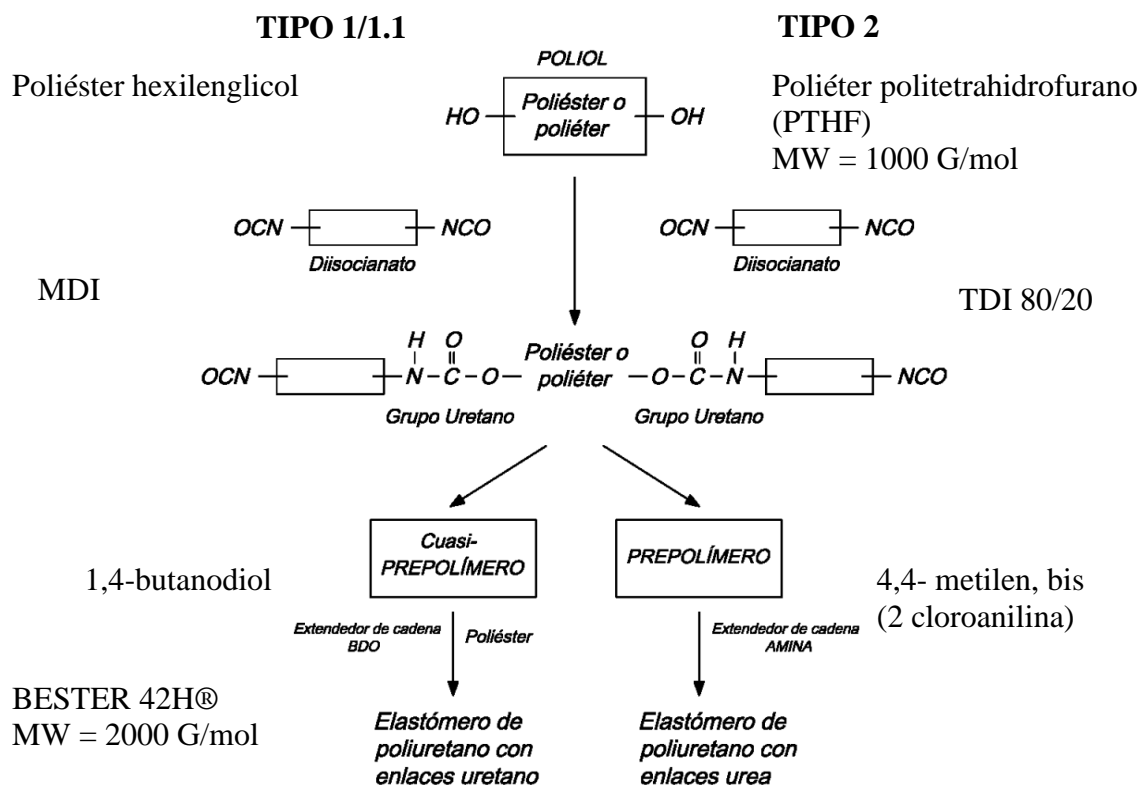
##### **3.1.1 FORMULACIONES**

El PU se obtiene mediante la polimerización por adición de poliisocianatos y macropolioles que permite desarrollar cadenas en las que destaca la presencia del grupo uretano (figura 2). Los poliisocianatos se caracterizan por el grupo funcional isocianato (NCO) y los macropolioles por el grupo hidróxilo (OH).

En este TFG, se estudian las dos formulaciones más comunes de la empresa INESLAS, nombradas como formulación Tipo 1 y formulación Tipo 2, junto con una variante de la primera denominada Tipo 1.1. En la figura 4 se muestra de forma esquemática el proceso de obtención de estas formulaciones. [5]

- La formulación Tipo 1 se sintetiza mediante la reacción del diisocianato denominado 4,4 - diisocianato de difenilmetano (MDI) con los polioles poliéster hexilenglicol y BESTER 42H®, junto con el extendedor de cadena 1,4-butanodiol (conocido como BDO) siguiendo un proceso de dos etapas. La proporción del MDI y el poliéster hexilenglicol se mantiene constante, pero no se indica en la memoria por razones de confidencialidad de la empresa. Para acelerar la reacción se añade un catalizador de base mercurio. Las distintas durezas se obtienen variando la relación entre BESTER 42H® y BDO,  $R = \text{BESTER 42H®} / \text{BDO}$ , dicha relación es un parámetro característico que utilizaremos más adelante para realizar el análisis de los resultados de los ensayos en las distintas probetas.
- Partiendo de la formulación Tipo 1, si se añade un 1% en peso el polímero fluorado politetrafluoroetileno (PTFE) en forma de partículas de tamaño entre 6.4-7.2  $\mu\text{m}$ . La formulación obtenida se denomina Tipo 1.1 El resto de la composición y procedimiento de fabricación es idéntico al Tipo 1.

- La formulación Tipo 2, también en un proceso de dos etapas, utiliza como reactivos el diisocianato TDI 80/20 (mezcla del diisocianato de 2,4-tolueno y el diisocianato de 2,6-tolueno), el poliálcool poliéter politetrahidrofurano (PTHF) y como extendedor de cadena la amina aromática 4,4'-metileno-bis (2 cloroanilina). El valor de la dureza se puede alterar modificando la relación PTHF y TDI,  $R/B = (PTHF/TDI)/B$ , siendo B la relación PTHF/TDI para obtener una dureza 95 Shore A, la cual no se especifica por razones de confidencialidad.



**Figura 4** Esquema de la fabricación de las formulaciones [5]

En la tabla 1 se muestran los parámetros operacionales y sus rangos para las probetas de distinta dureza para cada formulación. [5]

Variable	Tipo 1,1	Tipo 1	Tipo 2
Temperatura Prepolímero	59-65 °C	59-65 °C	82-85 °C
Temperatura Poliálcool	60-66 °C	60-66 °C	-
Temperatura extendedor	40-46 °C	40-46 °C	120-123 °C
PTFE(aditivo)	1%	-	-
Colorante(aditivo)	0,40%	0,40%	0,50%
Catalizador	0,28%	0,28%	-
Relación Poliálcool/BDO	18/1-4/1	12/1-4/1	-
Relación (Poliálcool/TDI)/B	-	-	1,17-1
Temperatura molde	79-81 °C	79-81 °C	78-83 °C
Temperatura curado	80 °C	80 °C	80 °C
Tiempo curado	24 h	24 h	24 h

**Tabla 1** Parámetros de fabricación



### 3.1.2 PROBETAS

Las probetas [5] se fabricaron en octubre de 2016, por lo que han transcurrido 9 meses hasta que se empezaron a realizar los primeros ensayos para este trabajo. Las probetas durante ese tiempo se guardaron en condiciones de temperatura ambiente.

Las probetas (figura 5) se obtuvieron a partir de un molde metálico, con unas dimensiones de  $\varnothing = 29 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$  y un espesor de  $12.5 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ , debido a que es el tamaño adecuado para realizar los ensayos de compresión remanente a alta temperatura y además es uno de los considerados para los ensayos de compresión. Para la realización de los ensayos de  $k$  y compresión se han lijado ligeramente (con pulidora y lija de 600), ya que se han detectado imperfecciones e irregularidades que podían afectar a los resultados obtenidos.



**Figura 5** Probetas : 1) Original. Después de ensayo de hinchamiento: 2) 95 Shore A 3) 65 Shore A

## 3.2 ENSAYOS

### 3.2.1 Dureza Shore A y Shore D

Los ensayos se han realizado siguiendo la norma UNE-ISO 7619-1: *Determinación de la dureza de indentación Parte I: Método del durómetro( dureza Shore)*. [6] Para realizar este ensayo se han utilizado dos tipos de durómetros distintos, de tipo A y D, ambos de la empresa BAXLO. Los ensayos de Shore A han sido realizados para comprobar que coinciden con los valores de fábrica y no se han producido variaciones con el tiempo de almacenamiento.

Básicamente y para ambas escalas el ensayo consiste en aplicar una fuerza determinada sobre la probeta, colocada en una superficie plana, dura y rígida; lo más rápidamente posible pero sin choque, manteniendo el paralelismo del pie de presión a la superficie de la probeta y asegurando que el penetrador está perpendicular a la superficie del elastómero. Sólo se aplica una fuerza suficiente para obtener contacto firme entre el pie de presión y la probeta y se toma la lectura 3 s después de que el pie de presión esté en contacto firme con la probeta.

La dureza asignada a cada probeta es la media de cuatro mediciones en cuatro posiciones diferentes situadas en el centro de la probeta y a unos 10-12 mm de ambos extremos, en ambas caras de la probeta y para cada escala.

Se han realizado las mediciones antes y después de pulir las probetas, y no se han observado cambios significativos entre ambos ensayos, y por lo tanto, se han considerado como válidos los valores de dureza Shore A obtenidos en fábrica. Ver anexo IV para más información

También se han realizado ensayos de Shore D, con un equipo con resolución de 1 grado Shore, siguiendo el mismo procedimiento que para la medida en la escala Shore

A. Considerando la equivalencia entre escalas, el valor del Shore A obtenido a partir de la medida del Shore D coincide con los valores de fábrica. (Anexo IV)

Los ensayos realizados dan un rango de dureza en la escala Shore A entre 65-95, 75-95 y 85-95 para las formulaciones Tipo 1.1, Tipo 1 y Tipo 2 respectivamente. Para la escala Shore D los rangos son 19-46, 25-46 y 33-46. Se trata de los intervalos de dureza comercializados habitualmente por la empresa INELAS.

### 3.2.2 Ensayo de densidad

La densidad se ha determinado el método del empuje hidrostático de acuerdo con las especificaciones de Mettler Toledo para usos de su balanza junto con los accesorios para la medida de densidad. [7]

El procedimiento consiste inicialmente en medir la masa de cada probeta en aire ( $m$ ). A continuación en un recipiente con agua destilada, conocida su temperatura, dentro del equipo, y tarada la balanza, se introduce la probeta a medir dentro del recipiente, asegurando que quede completamente sumergida y sin burbujas, y se obtiene la lectura de la masa ( $m'$ ). Por el principio de Arquímedes, se puede hallar la densidad de cada probeta,  $\rho$ , a partir de .

$$\rho = \frac{m \times \rho_l}{(m - m')} + Q_L \quad (1)$$

Siendo  $\rho_l$  la densidad del líquido a la temperatura de ensayo y  $Q_L$  un factor de corrección de valor  $0.0012 \text{ g/cm}^3$ . [7]

### 3.2.3 Ensayo de ultrasonidos: velocidad de propagación

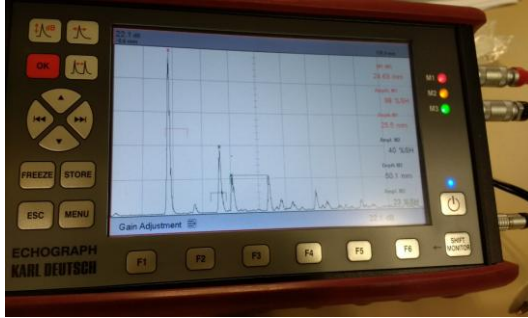
La velocidad de propagación de ondas longitudinales de ultrasonidos se ha medido con el equipo *ECOGRAPH 1095* de la empresa Karls Deutsch, usando un cable simple LEMO 1-LEMO 1 para conectar el palpador, de tipo de doble cristal, modelo SE 10/6 PB 4C, que opera a 5 MHz.

En este caso , se han seguidos los pasos indicados por la norma ASTM E 494-89, en el apartado X2.7 [8]. Brevemente, el aparato se sintoniza en modo calibración para el aluminio, de esta manera el equipo considera como velocidad de propagación la del aluminio (6300 m/s). Una vez impregnada la cara de la probeta ligeramente con gel, como medio acoplador, se ensaya la probeta de PU de la cual se conoce su espesor ( $e$ ), medido con un tornillo micrométrico. Considerando el espesor medido por el equipo de US ( $e_{med}$ ), y sabiendo la velocidad del aluminio ( $v_{al}$ ), se puede obtener el tiempo transcurrido en la ida y vuelta del pulso de ultrasonidos ( $t$ ), el cual junto con el espesor real de la probeta me permite calcular la velocidad de propagación de los US en el PU ( $v_{pu}$ ). (figura 6). Las expresiones son:

$$t = \frac{e_{med}}{v_{al}} \quad v_{pu} = \frac{e}{t} \quad (2)$$

Esta velocidad está relacionada con dos parámetros mecánicos como son el módulo de Young (E) y el coeficiente de poisson ( $\nu$ ) mediante la siguiente expresión [9]:

$$\nu = \sqrt{\frac{E(1+\nu)}{(1-\nu)(1-2\nu)\rho}} \quad (3)$$



**Figura 6** Equipo de US a) Módulo electrónico b) Palpador

### 3.2.4 Conductividad térmica

La medida de conductividad térmica se ha llevado a cabo con el analizador de conductividad térmica TCi de la empresa C-Therm, correspondiente a la técnica de fuente plana modificada. La empresa certifica una precisión absoluta en la medida de  $k$  a temperatura ambiente del  $\pm 5\%$ .

De forma breve, el ensayo consiste en generar un pulso de calor desde el sensor hacia el material, en contacto con él. De la evolución con el tiempo durante el calentamiento de la caída de tensión en el sensor se obtiene la efusividad ( $e$ ) y la conductividad térmica ( $k$ ) a través de [10]:

$$\frac{1}{m} = M \times e + C \quad e = \sqrt{k \cdot \rho \cdot c_p} \quad \frac{1}{m - m^*} = S \cdot k + I \quad (4)$$

donde  $m$  es la pendiente de la relación entre la caída de tensión y la raíz del tiempo transcurrido.  $M$  y  $C$ ,  $S$  e  $I$ ,  $m^*$  son parámetros de fabricación obtenidos y suministrados por la empresa fabricante,  $\rho$  es la densidad y  $c_p$  es el calor específico.

Se ha realizado la medida de la conductividad térmica poniendo en contacto el sensor (usando como agente de acoplamiento el agua) con cada una de las dos caras de cada probeta, obteniéndola como la media de 10 medidas consecutivas. No se observan cambios significativos en las medidas de las caras pertenecientes a la misma probeta, salvo en una, en la que se ha identificado una forma cóncava en una de sus caras, que no se puede subsanar mediante un ligero lijado.

### 3.2.5 Ensayo de compresión

Este ensayo se ha realizado siguiendo la norma UNE-ISO 7743: *Determinación de las propiedades esfuerzo/deformación en compresión*. [11]. El procedimiento consiste en colocar la probeta lubricada, en nuestro caso aceite (Telstar AV30 para bombas de vacío), centrándola entre las placas metálicas, y se comprime a una velocidad constante de 10 mm/min hasta alcanzar una deformación del 25%. Se recupera la posición inicial a la misma velocidad de 10 mm/min y se repite el ciclo tres veces más, formando una secuencia de cuatro ciclos de compresión ininterrumpida.

Se ha seguido el método A nombrado en la norma, que suministra resultados que dependen solamente del módulo elástico del elastómero y son independientes de la forma de la probeta, siempre que se alcancen condiciones de deslizamiento completo entre la probeta y los platillos.

Entre las probetas normalizadas para el ensayo estas pueden ser cilíndricas con  $29 \pm 0.5$  mm de diámetro y  $12.5 \pm 0.5$  mm. Estas dimensiones son idénticas a las probetas iniciales, pero finalmente debido al lijado previo se ha reducido ligeramente la altura, que resulta ser de  $11.8 \pm 0.2$  mm.

El módulo de Young se puede estimar usando tres métodos indicados en la norma:

- Método 1: A partir de la relación esfuerzo/deformación deducida a través de la teoría de Gauss, [12] se puede obtener una estimación del Módulo de Young para deformaciones inferiores al 30% haciendo un ajuste de la curva de compresión mediante la siguiente expresión:

$$E = \frac{\sigma(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (5)$$

siendo:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{y} \quad \varepsilon = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (6)$$

- Método 2: Se determinan los módulos secantes a partir del 10% y 20% de deformación:

$$S_M = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (7)$$

Y se calcula el módulo de Young a partir de la siguiente expresión

$$E = S_M(1 - \varepsilon) \quad (8).$$

El valor final de E es el valor medio de los dos valores calculados anteriormente.

Método 3: En el rango de bajas deformaciones, inferiores al 5%, donde se considera que se cumple la ley de Hooke ( $E = \sigma/\varepsilon$ ) se realiza un ajuste lineal de la curva de deformación, y de cuya pendiente se deduce el módulo de Young, mediante la expresión. Sin embargo las curvas experimentales, ver anexo IV, presentan un comportamiento anómalo por debajo del 3%, descartando este rango, por lo que el ajuste se ha realizado en un rango entre el 5% y 15%.

### 3.2.6 Ensayo de hinchamiento

El GE en las distintas probetas se puede determinar a partir del hinchamiento que experimentan al ser sumergidas en un líquido una vez alcanzada la saturación. No se ha seguido ninguna norma en este ensayo a la hora de realizarlo, aunque se ha consultado la bibliografía para tener una referencia operativa [13-15].

En este ensayo se mide la masa inicial de las probetas ( $m_i$ ), usando la misma balanza que para la medida de la densidad. Los valores son diferentes a los iniciales, ya que las probetas han sido lijadas ligeramente para el ensayo de conductividad térmica y compresión realizados anteriormente. A continuación se introduce cada probeta en un bote, que contiene acetona en su interior, de tal manera que se encuentra totalmente sumergida. Una vez alcanzada la saturación se mide la masa final ( $m_f$ ).

Con el objeto de estimar el tiempo necesario para alcanzar la saturación se ha utilizado una probeta de muestra, de la mayor dureza, la cual se extraía del bote a diario para realizar una medida de su masa y ver su evolución, hasta observar signos de saturación. Este seguimiento indica que con doce días se alcanza la saturación. Al cabo de catorce días la variación en el incremento de masa es inferior al 1% (ver anexo IV). En el resto de las probetas se midió la masa ( $m$ ) a partir del día doce hasta el catorce, considerando que se alcanza la saturación en un periodo de tiempo semejante. De estas medidas se estima el factor de hinchamiento (FH), en porcentaje, como

$$FH = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \cdot 100 \quad (9)$$

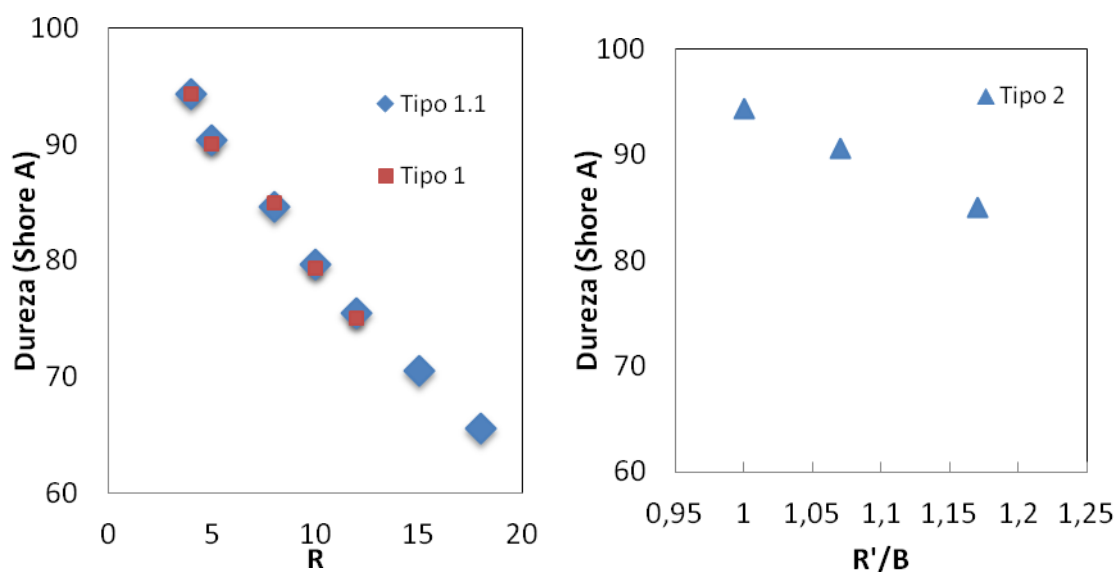
En la figura 5 se puede ver una probeta de elevada dureza (probeta 2) y otra de baja (probeta 3) después de haber realizado el ensayo de hinchamiento.

## 4. RESULTADOS

En este apartado se muestran los resultados y se relacionan con los parámetros relevantes de las distintas formulaciones mencionados anteriormente, que son la relación R para las formulaciones Tipo 1 y Tipo 1.1 y la relación R' para la formulación Tipo 2. Esta información se representa en forma de gráficas mientras que los valores numéricos están recopilados en el anexo IV.

### 4.1 DUREZA

En la gráfica 1 se representa la dureza Shore A en función del parámetro de fabricación correspondiente a cada formulación, R para los Tipos 1 y 1.1 y R'/B para el Tipo 2.

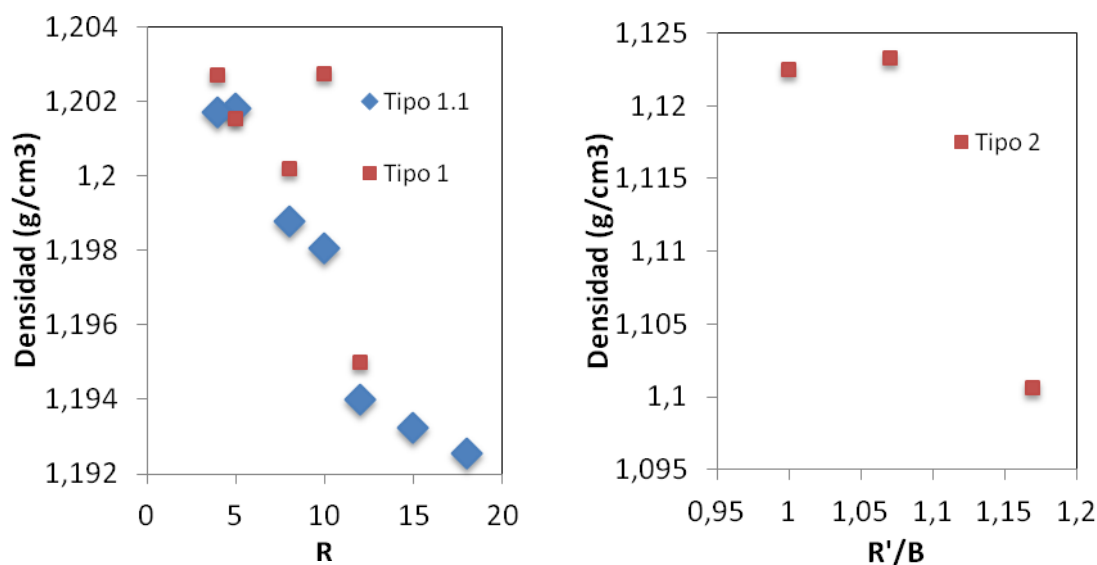


Gráfica 1 Shore A

Se observa que para todas las formulaciones un decrecimiento de la dureza al aumentar el parámetro de fabricación. Esta variación refleja el efecto del incremento del peso molecular global de la parte flexible de la cadena que controla la frecuencia de la fase rígida y por ello la dureza [16]. Por otra parte también se observa que la presencia de teflón en la formulación Tipo 1.1, no afecta al valor de la dureza ni a su dependencia con el parámetro R.

## 4.2 Densidad

La evolución en la densidad de las frente a la relación R y R', para las formulaciones base poliéster ( Tipo 1 y 1.1) y base poliéter ( Tipo 2) respectivamente están representadas en la gráfica 2



Gráfica 2 Densidad

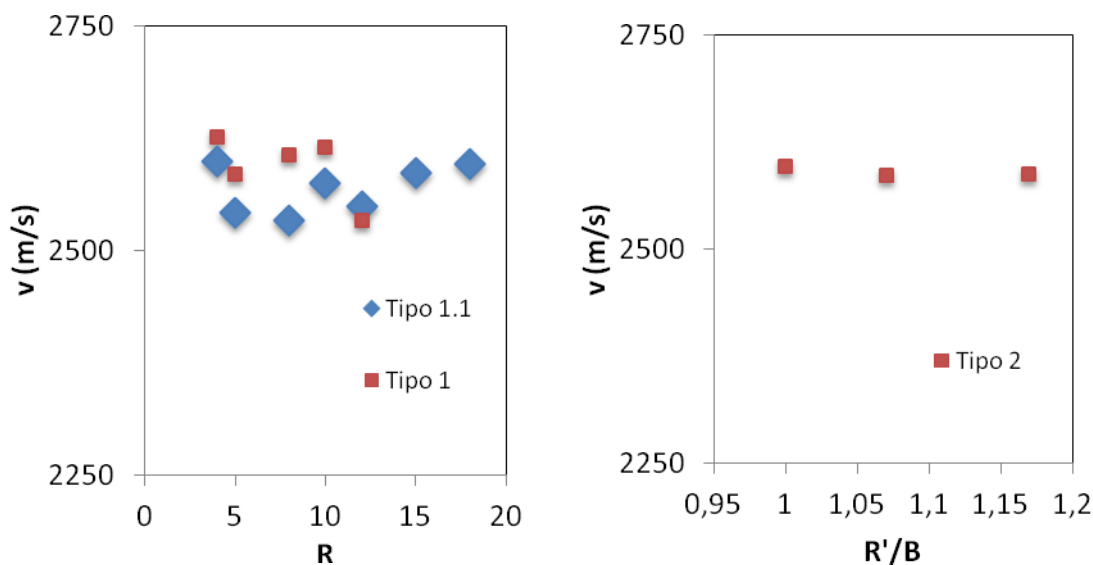
Los valores obtenidos son típicos de los elastómeros de poliuretano, que abarcan un rango comprendido entre 1-1.2 g/cm<sup>3</sup> [16]

A pesar de observar un ligero decrecimiento de la densidad con las relaciones R y R' dicha variación es del orden del 1%, y por lo tanto puede considerarse que la densidad se mantiene prácticamente constante en este rango de composiciones.

Aunque no es una dependencia muy marcada, este decrecimiento podría indicar que el incremento de la parte flexible dificulta la colocación de las cadenas generando más volumen libre y por ello un material menos denso.

### 4.3 Velocidad de propagación

Los valores de propagación de la velocidad de ultrasonidos en función de la relación característica de cada formulación.

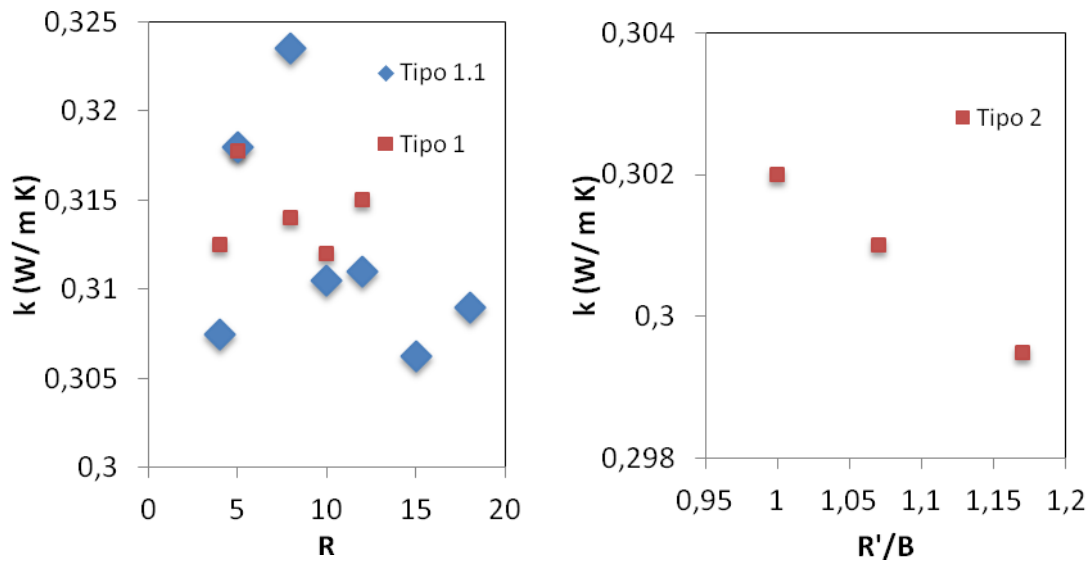


Gráfica 3 Velocidad

No existe una variación significativa entre las distintas formulaciones y la velocidad de propagación de ultrasonidos puede considerarse que no varía con la composición. El valor medio de la velocidad de propagación es de  $2580 \pm 30$  m/s. Este resultado supera los valores típicos para elastómeros que cubren el rango entre 1400-2300 m/s [17]. Una diferencia en la frecuencia de los ultrasonidos utilizados es una posible causa de la diferencia de la velocidad medida en comparación con la literatura.

### 4.4 Conductividad térmica

Los resultados de la medida de la conductividad térmica se representan en la gráfica 4.



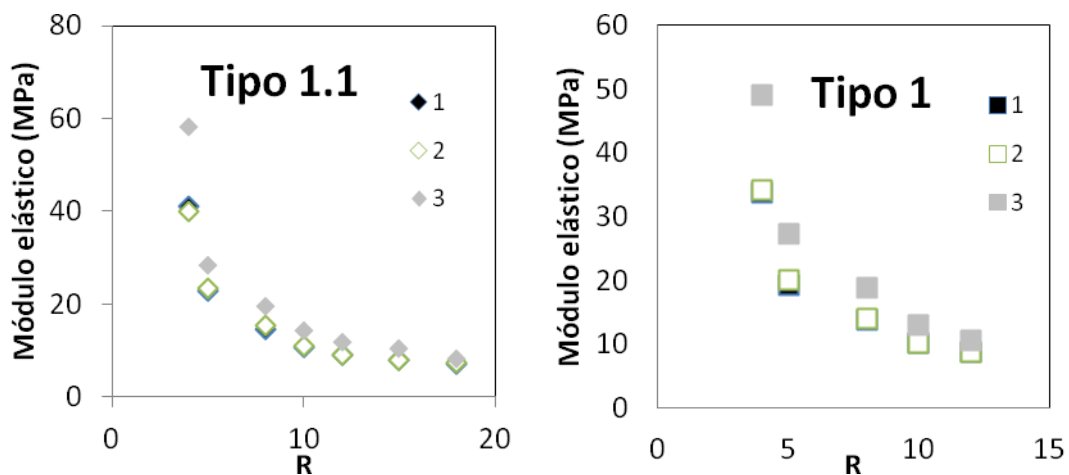
**Gráfica 4** Conductividad térmica

De nuevo los datos obtenidos y de acuerdo a la precisión absoluta de la técnica, no permiten concluir que exista una dependencia de la conductividad térmica con la composición de las distintas probetas. El valor medio obtenido es  $0.310 \pm 0.016$  W/m K. Este valor está de acuerdo con el amplio rango de valores indicados para PU, comprendido entre 0.071-0.348 W/m K.[16,18].

Este resultado estaría de acuerdo con un reciente estudio de la variación de  $k$  en un compuesto elastomérico reticulado por vulcanización en función de grado de curado, en el que la  $k$  solo varía en un 10% entre el elastómero sin reticular y el que alcanza un grado de curado cercano al 100% [19] .

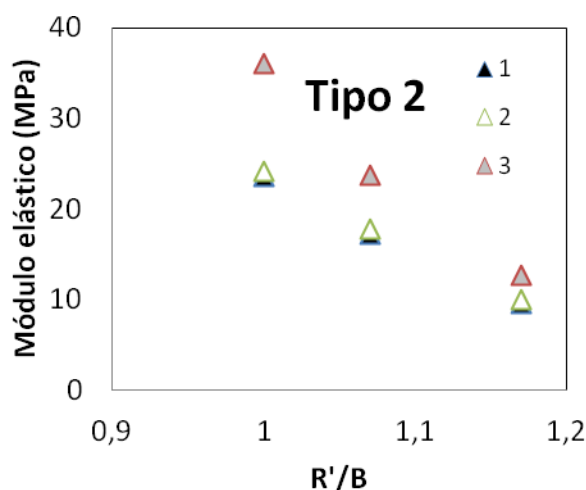
## 4.5 Compresión

El módulo elástico calculado mediante los tres métodos descritos anteriormente en el apartado 3.2.5 se representan en las gráficas 5 y 6 para las formulaciones Tipo 1 y 1.1 y 2 respectivamente y en función de la relación de fabricación.



**Gráfica 5** Módulo elástico





Gráfica 6 Módulo elástico

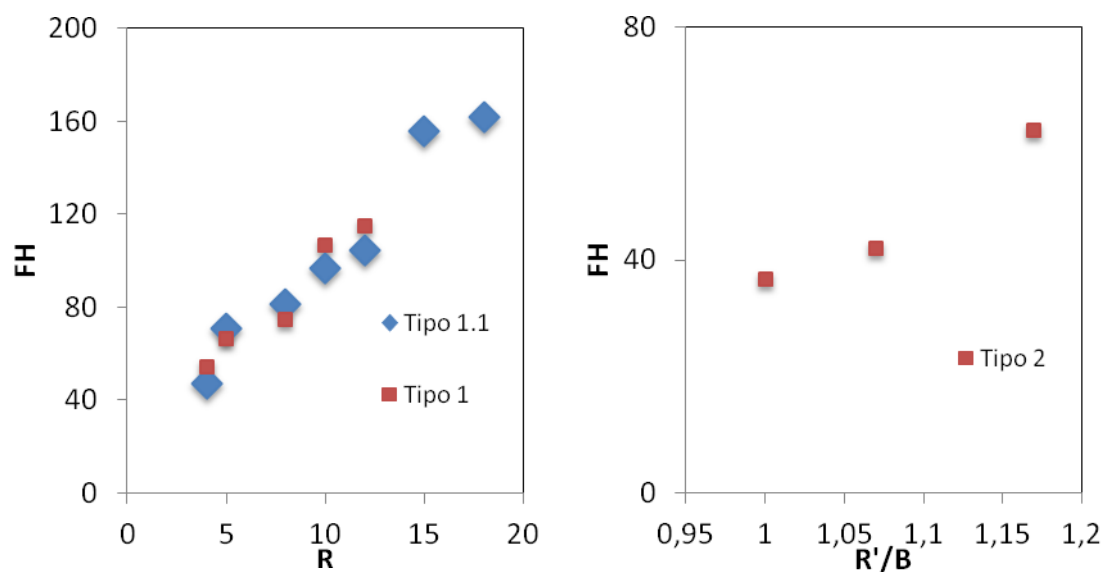
En ambas gráficas se observa que el módulo elástico decrece conforme aumentan los parámetros R y R'. Los valores obtenidos están de acuerdo con el rango para elastómeros de poliuretano comprendido entre 5-88 MPa, para durezas entre 65-95 IRHD [20] (International Rubber Hardness Degree), cuya relación es prácticamente lineal con la escala Shore A. La comparación de los valores del módulo elástico de las formulaciones estudiadas indican que los valores para el Tipo 2 son inferiores a los del Tipo 1 y 1.1 para una misma dureza. Mientras que se observan que los valores del Tipo 1.1 son ligeramente superiores a los del Tipo 1 que puede deberse a la influencia de la presencia de partículas de PTFE en el Tipo 1.1.

Este decrecimiento está de acuerdo con el incremento de la longitud de la parte flexible de la cadena que permite una mayor deformación elástica para una carga dada, lo que se traduce en un módulo elástico inferior.

La comparación de los valores del módulo elástico obtenido mediante los tres métodos muestra que la estimación mediante el método 3, señalado como válido para deformaciones inferiores al 5%, posiblemente sobrevalora el valor de E, ya que al ser estimado en este TFG usando un rango de deformaciones entre 5-15%, que es superior al recomendado por la norma. Por lo tanto en el análisis posterior se considerará el valor medio de los métodos 1 y 2, para los cuales las diferencias son siempre inferiores al 5%.

#### 4.6 Hinchamiento

El factor de hinchamiento calculado según la expresión () para las tres formulaciones está representado en la gráfica 7.



Gráfica 7 Factor de Hinchamiento

En todas ellas el factor de hinchamiento aumenta conforme la crece presencia del poliol en la cadena del PU. Este hecho está de acuerdo con una estructura más abierta debido a una mayor presencia de una matriz flexible en la cual las moléculas de acetona pueden penetrar con mayor facilidad produciendo un mayor hinchamiento. Cabe destacar que ninguna de las probetas se ha disuelto en la acetona, lo cual indica la presencia entrecruzamientos químicos, sin embargo en los ensayos realizados se han observado pequeñas partículas que se han despegado de las probetas, una débil disolución que estaría relacionado con la presencia de entrecruzamientos físicos.

Se observa una semejanza entre los valores obtenidos para los Tipos 1 y 1.1 y los del Tipo 2, ya que en ambos al considerar el mismo rango de dureza, 65-95 Shore A, se obtienen valores entre 40-80%.

Valero et al [14], obtiene hinchamientos en el rango comprendido entre 80-110% para poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación con durezas en el rango 50-65 Shore A. Estos valores son inferiores a los resultados obtenidos, ya que se obtiene un valor de 160% para durezas de 65 Shore A. Igualmente J. Pulido obtiene para elastómeros de poliuretano unos valores de factor de hinchamiento entre 90-50% para valores de dureza comprendidos entre 50-85 Shore A [21].

## 5 ANÁLISIS

En este apartado se analizan los resultados obtenidos y analiza la relación observada entre ellos.

### 5.1 RELACIÓN DUREZA-MÓDULO ELÁSTICO

En la literatura, se ha prestado especial interés en comprobar la relación entre la dureza y el módulo elástico en elastómeros con el objeto de poder estimar E a partir de una simple medida de dureza. Por ello, se han establecido modelos empíricos y otros basados en la teoría de Boussinesq, basada en una descripción teórica de la relación

entre la carga y la deformación al aplicar un indentador rígido sobre un material elástico, que permiten obtener E a partir de la medida de dureza. Estas expresiones son las siguientes [22, 23]:

- IWK:  $E = \frac{1 - \nu^2}{2R \cdot C_3} \cdot \frac{C_1 + C_2 \cdot Sh_A}{100 - Sh_A} \cdot (2.6 - 0.02Sh_A)$  (10)

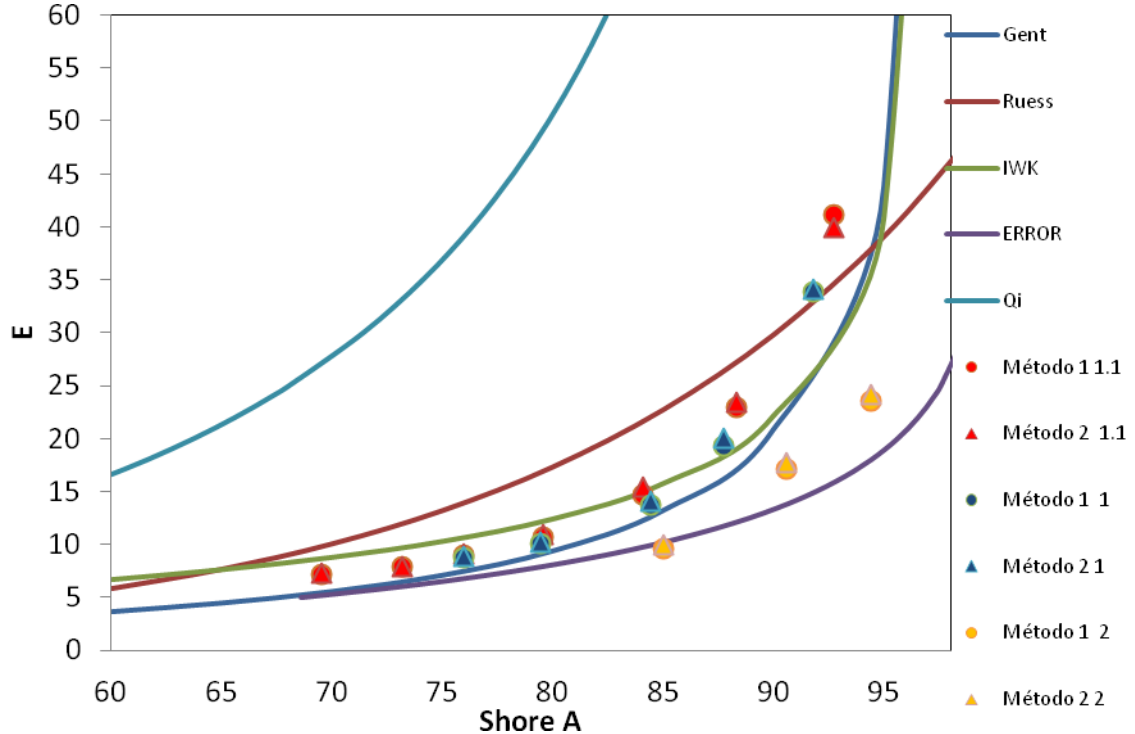
- Ruess:  $\log_{10} E = 0.0235Sh_A - 0.6403$  (11)

- Función error:  $Sh_A = 100 \cdot \text{err}_f(3.186 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{E})$  (12)

- Gent:  $E = \frac{0.0981(56 + 7.62336Sh_A)}{0.137505(254 - 2.54Sh_A)}$  (13)

- Qi:  $Sh_D = 100 - \frac{20(-78.188 + \sqrt{(6.113.36 + 781.88E)})}{E}$  (14)

La valoración de estas expresiones con los valores de dureza (Shore A y D) de las probetas estudiadas se representan en la figura 8, junto con los valores de Módulo de Young estimados a partir de los ensayos de compresión.

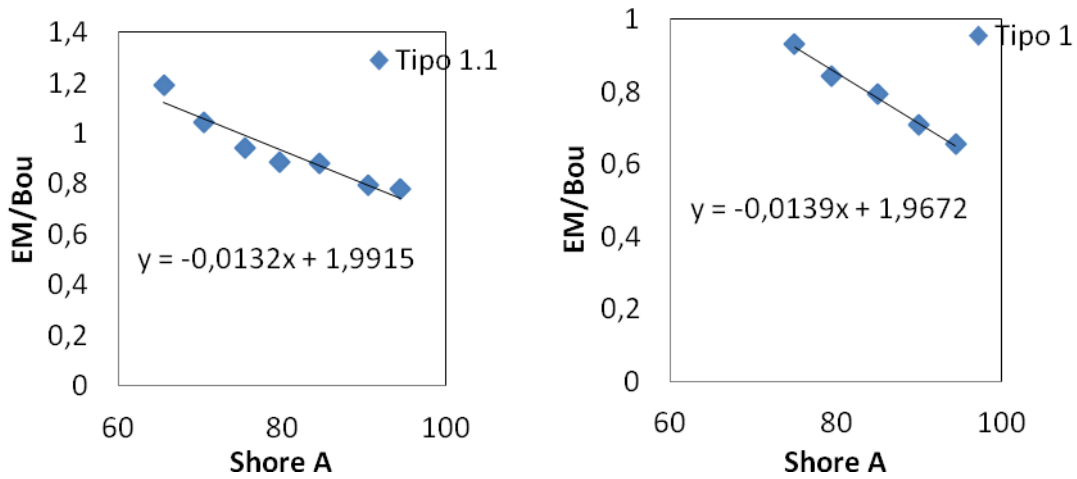


**Gráfica 8** Módulo elástico frente a dureza Shore A

Los modelos difieren en los valores calculados del módulo elástico. Aunque todos ellos indican un crecimiento con la dureza, sin embargo la expresión de Qi claramente sobreestima el valor de E.

Se observa que los modelos que más se aproximan a los resultados experimentales son el de IWK y Gent para el Tipo 1 y 1.1, mientras que para el Tipo 2 la estimación basada en la función error es la más adecuada, aunque se dispone un rango inferior de valores de dureza.

Con el objeto de obtener una expresión que permita estimar un valor más correcto de E se puede proceder de la misma manera que Kunz et al [23] incorporando una función de corrección. Esta corrección no se realiza para el Tipo 2 ya que no se poseen suficientes puntos experimentales para ello. Para ellos se dividen los módulos elásticos experimentales por la expresión de IWK sin su factor de corrección. Este cociente se representa para las distintas formulaciones en la gráfica 9.



Gráfica 9 Nuevo factor de corrección

Claramente se observa en esta gráfica un comportamiento lineal de forma similar al indicado por la expresión IWK (). Los ajustes lineales, representados en la gráfica son las expresiones de las funciones de corrección, de tal manera que las expresiones finales para estimar el módulo de Young son las siguientes:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{2R \cdot C_3} \cdot \frac{C_1 + C_2 \cdot Sh_A}{100 - Sh_A} \cdot (A - BSh_A) \quad (15)$$

siendo A y B los parámetros de ajuste señalados en la gráfica 9.

En el caso de disponer de más puntos experimentales para el Tipo 2 se podría proceder de una forma similar, haciendo uso de la expresión que incorpora la función error.

## 5.2 GRADO DE ENTRECRUZAMIENTO (GE)

El GE (físicos y químicos) se puede estimar tanto a partir de los ensayos de hinchamiento como de las curvas de compresión. A partir de los ensayos de hinchamiento, se puede calcular siguiendo el modelo de Flory-Rehner[13-15]:

$$n = -2 \cdot \frac{(\ln(1 - V_r) + V_r + V_r^2 \cdot \chi)}{(V_{molar\ acet} \left( 2V_r^{\frac{1}{3}} - V_r \right))} \quad (16)$$

donde  $n$  es la densidad de entrecruzamientos y  $V_{molar\ acetona}$  es el volumen molar del disolvente, en este caso la acetona ( $74 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). El parámetro de interacción,  $\chi$ , se obtiene a partir de la ecuación de Bristow Watson:

$$\chi = \frac{V_{mol\ acetona}}{RT} \cdot (\delta_{acet} - \delta_{PU})^2 + \beta \quad (17)$$

donde

$\beta$  es la constante de red de origen entrópico, que suele tomarse como 0.34, y las deltas son los parámetros de solubilidad. Los valores considerados para la acetona y los elastómeros de poliuretano son  $20.52 \text{ MPa}^{1/2}$  y  $20.46 \text{ MPa}^{1/2}$  y corresponden a la media de los datos obtenidos de la literatura. [12,24]

$V_r$  es la fracción volumétrica del polímero en la muestra hinchada, calculada, a partir del factor de hinchamiento como:

$$V_r = \frac{\rho_{acet}}{(\rho_{acet} - \rho_{PU}) + \frac{\rho_{PU}}{1 - FH/100}} \quad (18)$$

donde  $\rho_{acet}$  y  $\rho_{PU}$  son las densidades de la acetona y del PU respectivamente

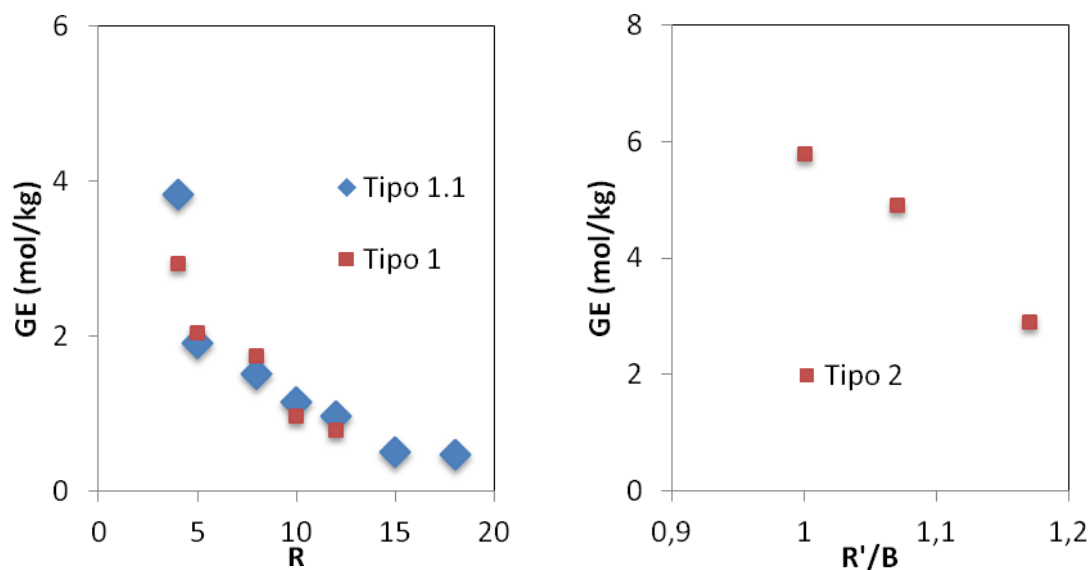
Se define el peso molecular promedio entre entrecruzamientos ( $M_c$ ) como:

$$M_c = \frac{\rho_{PU}}{n} \quad (19)$$

y entonces el GE viene dado por:

$$GE_h = \frac{1}{M_c} \quad (20)$$

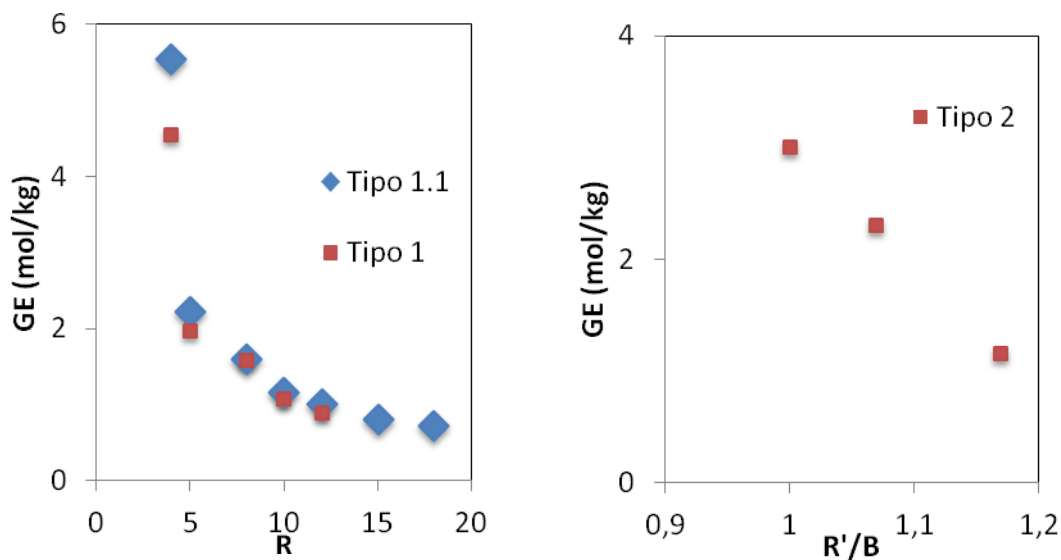
En la gráfica 10 se muestra el grado de entrecruzamiento frente a la composición de cada tipo de formulación.



**Gráfica 10**  $GE_h$  frente a la relación

Se observa como  $GE_h$  conforme aumentan  $R$  y  $R'/B$ , es decir un incremento de la parte flexible de la cadena de PU. El valor de  $GE_h$  del Tipo 2 es superior al caso de los Tipos 1 y Tipo 1.1 para una misma dureza, lo que puede ser debido por una parte al efecto combinado del diferente polioli utilizado para formar la parte flexible y por otra parte del diferente extendedor de cadena.

Por otra parte, a partir del módulo de Young, el GE se puede estimar a través de la expresión  $E=3GE \rho_{pu}RT$  [12], el cual se representa en la gráfica 11



**Gráfica 11**  $GE_e$  frente a relación  $R$  y  $R'/B$

La formación de un considerable número de entrecruzamientos químicos dificulta la formación de entrecruzamientos físicos (dominios rígidos) o los que se forman lo hacen con bajo número de puentes de hidrógeno. Por ello para los Tipos 1 y 1.1 el módulo elástico viene controlado por los entrecruzamientos químicos. Por ello los entrecruzamientos físicos son disueltos, de ahí que  $GE_h$  sea menor que  $GE_e$ .

Para el caso del Tipo 2 existe una gran diferencia entre las dos estimaciones de GE. En este caso para una misma dureza se obtienen unos módulos elásticos menores

que conducen a una estimación de  $GE_E$  inferior al valor determinado por hinchamiento  $GE_h$  en un factor 2. La explicación podría radicar en el tipo de morfología desarrollada formada por una mayor presencia de dominios rígidos (entrecruzamientos físicos) bien desarrollados (mayor cantidad de enlaces de puentes de hidrógeno) junto con cierta cantidad de entrecruzamiento químico. La contribución al módulo elástico de los módulos rígidos es menor que la que aporta una elevada contribución por entrecruzamiento químico, de manera que el módulo elástico sería menor, pero dado que estos dominios rígidos no se disuelven bajo la acción de la acetona contribuyen en la estimación de  $GE$  a través del ensayo de hinchamiento, dando un valor superior de este parámetro.

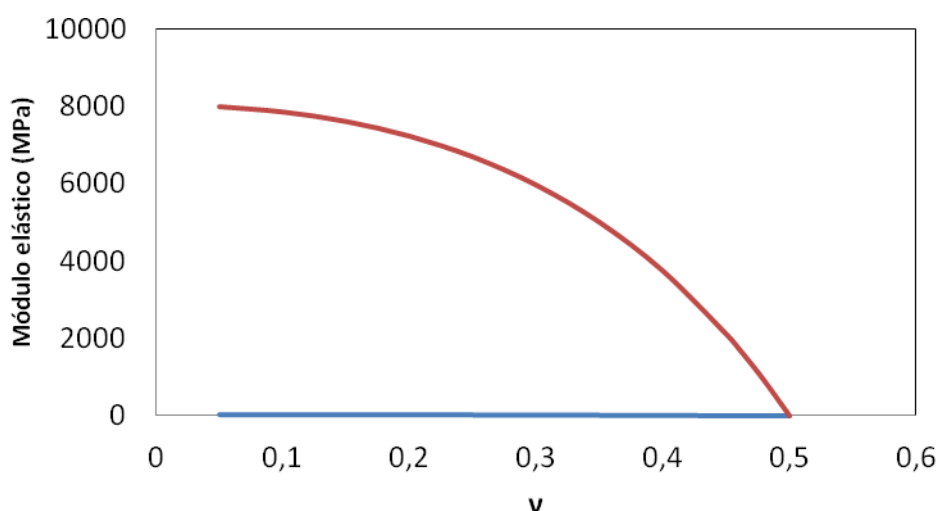
### 5.3 VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE ULTRASONIDOS Y CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Estas dos propiedades mantienen un valor prácticamente constante con la variación de la composición, tal y como se ha indicado en el apartado de resultados.

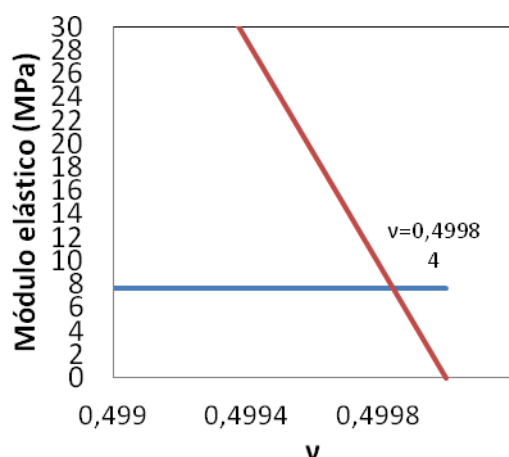
En el caso de la velocidad de propagación de ultrasonidos, y teniendo en cuenta la expresión, su constancia se debe a la compensación de la disminución del módulo de Young con  $R$  y  $R/B$  por la pequeña variación del coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) al cambiar la composición.

Para visualizar esta afirmación se puede, por ejemplo, considerar los casos de dureza Shore A de 65 y 95 del Tipo 1.1. Usando la expresión y la velocidad promedio calculada en el apartado de resultados de 2580 m/s junto con la expresión IWK (10) se puede despejar  $E$ , y dado que será el mismo, se puede estimar un valor de  $\nu$

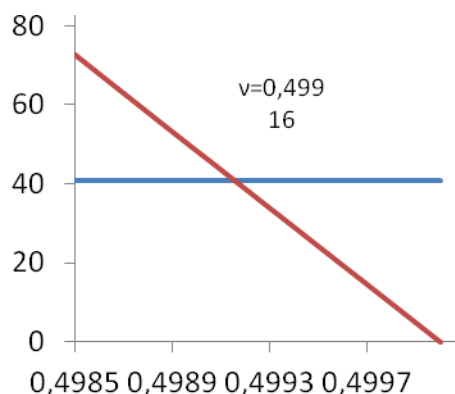
Esta misma operación puede realizarse gráficamente, como se muestra en las gráficas 12, 13 y 14, donde se han evaluado las dos expresiones para distintos valores de  $\nu$ .



**Gráfica 12** Módulo elástico frente a coeficiente de Poisson



**Gráfica 13** Coeficiente de Poisson(1.1-65)



**Gráfica 14** Coeficiente de Poisson(1.1-95)

Se puede observar que el valor de  $\nu$  es cercano a 0.5 como cabe esperar al ser materiales elastoméricos y que existe una pequeña diferencia que se traduce a través del término  $(1-2 \nu)$  presente en la expresión (3) en un factor significativo que compensa la variación del módulo elástico.

En el caso de la conductividad térmica, se ha señalado en el apartado de resultados que la variación debido al diferente grado de entrecruzamiento puede ser pequeña e incluso no detectable ya que, como se ha comentado anteriormente, se produce una variación tan solo del 10% en la conductividad al pasar de un elastómero sin reticular al material con un 100% de grado de reticulación. [19]

Cabe mencionar que respecto de la influencia de los entrecruzamientos en la conductividad térmica de elastómeros o polímeros se considera que debe decrecer conforme el GE aumenta ya que al igual que los extremos de las cadenas, los entrecruzamientos (físicos y químicos) son puntos de dispersión en la propagación de los modos de vibración (fonones) y por ello se reduce la conductividad térmica.

Sin embargo, cabe señalar que desde el punto de vista teórico se ha estimado que dependiendo de las distancias promedio entre entrecruzamientos puede producirse un aumento de la conductividad térmica[25].

El valor constante de la conductividad térmica, además del hecho de que pueda ser una variación pequeña y que no puede detectarse dada la precisión absoluta del equipo, puede ser reflejo de las distintas morfologías que se pueden desarrollar (formación de fases rígidas y blandas y cantidad de entrecruzamientos químicos) y que en este estudio no se pueden discernir [26].

## 6 CONCLUSIONES

En este TFG se han medido las propiedades de dureza, densidad, velocidad de propagación de ultrasonidos, conductividad térmica, módulo elástico en compresión y el grado de entrecruzamiento de las formulaciones más habituales de elastómeros de PU pertenecientes a la empresa INELAS POLIURETANOS S.L.. De los resultados obtenidos en los ensayos y los cálculos realizados se extraen las siguientes conclusiones:

El módulo elástico correlaciona con la dureza, de acuerdo que a mayor dureza, mayor módulo.



Se ha concluido que el modelo de IWK junto con una función de corrección es el adecuado para permitir estimar el módulo elástico a partir de la medida de dureza. Esta comprobación solo se ha completado para los Tipos 1 y 1.1.

La velocidad de propagación de ultrasonidos se mantiene constante para todas las formulaciones, debido a que el coeficiente de poisson varía, aún cercano a 0.5, varía ligeramente con la relación de fabricación de las probetas compensando el incremento del módulo elástico.

La conductividad térmica también se mantiene constante con la composición.

El grado de entrecruzamiento crece conforme aumenta la dureza del material. A su vez comparando los dos métodos seguidos para calcular el grado de entrecruzamiento, se observa que es mayor el estimado a partir del valor del módulo elástico, frente al calculado a partir de los ensayos hinchamiento para los Tipos 1 y 1.1. Esto se debe a que la acetona es un buen disolvente para este tipo de material, al destruir parte cierta cantidad de entrecruzamientos físicos poco desarrollados y con pocas interacciones de tipo puente de hidrógeno. En el caso del Tipo 2, la diferencia se invierte, lo que se puede correlacionar con la presencia de una mayor cantidad de entrecruzamientos físicos bien desarrollados.

## **7 BIBLIOGRAFÍA**

1. John O. Akindoyo et al, "Polyurethane types, synthesis and applications –a review", RSC Adv., 6, (2016), 114453–114482; H. W. Engels et al, "Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges", Angewandte Chemie International Edition, 9422-9411, (2011)
2. Polyurethane Elastomers: From morphology to mechanical aspects, C. Pisacariu, Springer Verlag (2011)
3. Informe técnico Poliuretanos. Empresa Macla S.A (2009)
4. Empresa INELAS POLIURETANOS S.L.  
<http://www.inelas.com/Webinelas/htm/es/empresa/empresa.html> (10/2017)
5. Fernando Martín Martín, "Comportamiento de elastómeros de poliuretano termoestables en ensayos de deformación remanente por compresión a temperaturas elevadas", Trabajo Fin de Grado, Eina, (Diciembre 2016)
6. UNE-ISO 7619-1: Caucho vulcanizado o termoplástico. Determinación de la dureza de indentación Parte I: Método del durómetro (dureza Shore, AENOR), (Febrero 2011)
7. Mettler-Toledo PG503-S, "Instrucciones de manejo", balanzas new classics (2014), p69
8. ASTM E494-89: Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials, (July 1990).
9. Francisco Ramírez Gómez et al, "Introducción a los métodos de ensayos no destructivos de control de calidad de materiales", Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, 3ª Edición.

10. Adam Harris et al, "Measuring the thermal conductivity of heat transfer fluids via the modified transient plane source (MTPS)", 116, J. Thermal Anal. (May 2014); C-therm Tci operator manual (TH130041 Rev. H), pág 92
11. UNE-ISO 7743: Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos. Determinación de las propiedades esfuerzo/deformación en compresión, (Enero 2016), AENOR.
12. R.J.Young, "Introduction to polymers", Chapman and Hall, cap 5, pág 211, (1987)
13. M. Barikani, C.Hepburn, "Determination of Crosslink Density by Swelling in the Castable Polyurethane Elastomer Based on 1/4 - Cyclohexane Diisocyanate and para - Phenylene Diisocyanate", Iranian Journal of Polymer Science & Technology. Vol 1, No. 1, (Enero 1992).
14. Manuel F.Valero et al, "Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación", Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, n° 1, p. 14-21, (2009).
15. L.F. Ramos de Valle y S.Sánchez Valdes, " Vulcanización y formulación de Hules", Limusa Noriega editores, (1999).
16. I.R. Clemitson, "Castable Polyurethane Elastomers", CRC Press Taylor and Francis Group, (2008).
17. Instruction Manual ECHOGRAPH 1095, empresa Karl Deutsch; Manual de usuario, medidor de espesores por ultrasonido, empresa Megatest;
18. P.G. Collishaw et al, An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials, Chapman and Hall, (1994).
19. Z. Cheheb et al, "Thermal Conductivity of Rubber Compounds Versus the State of Cure", Macromolecular Materials and Engineering, 297, 228-236, (2012).
20. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Second Edition, Elsevier applied science London and New York, (1992).
21. J.Pulido et al, "Elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera y almidón de yuca modificado químicamente: síntesis y propiedades físicoquímicas, físico-mecánicas y térmicas", Revista ION, 79-86, (Junio 2008).
22. H.J. Qi et al, "Durometer hardness and the stress-strain behavior of elastomeric materials", Rubber Chemistry and Technology, May 2003; Kent Larson, "Can you estimate modulus from durometer hardness for silicones", Dow Corning Corporation, 2016; I.M. Meththananda, "The relationship between Shore hardness of elastomeric dental materials and Young's modulus", Science direct, (2009).
23. Johannes Kunz, Mario Studer, "Determining the Modulus of Elasticity in Compression via the Shore A Hardness", Kunststoffe international 6, 92-94, (2006).

24. R.B. Seymour et al, "Introducción a la química de polímeros", Editorial reverté S.A., (1998).
25. T.K. Jayasree et al, "Thermal conductivity and thermal difusivity of thermoplastic elastomeric blends of styrene butadiene rubber/high density polyethylene: effect of blend ratio and dynamic crosslinking", Trends in applied sciences research,278-291, (2006).
26. M. Baboo et al, "Composition effect on thermo-mechanical, thermal and tensile properties of cis-polyisoprene and chloroprene rubber blends", Taylor and Francis Group, 703-716, (2017).

## **7. ANEXOS**

### **ANEXO I FÓRMULAS**

En este apartado se van a exponer las diferentes fórmulas de los compuestos utilizados en la fabricación de las probetas empleadas

#### **Formulación Tipo 1**

- Poliol poliéster Hexilenglicol ( nombre comercial Hoopol S-105-55®)
- Isocianato MDI (nombre comercial Suprasec 1306®)
- Poliol poliéster (nombre comercial Bester 42H®)
- 1,4- butanodiol (BDO)
- Catalizador ( nombre comercial Polycat SA8®)
- Colorante amarillo ( nombre comercial Amarillo Polcolor®)

#### **Formulación Tipo 1.1**

Sus componentes son exactamente los mismos que los del Tipo 1 con la adición de

- Politetrafluoroetileno ( PTFE) ( nombre comercial Teflón®)

#### **Formulación Tipo 2**

- Poliol poliéter politetrahidrofurano (PTHF) ( nombre comercial Terathane 1000®)
- Isocianato TDI 80/20
- Amina aromática (nombre comercial Moca®)
- Colorante naranja ( nombre comercial Naranja Polcolor®)

### **ANEXO II EQUIPOS UTILIZADOS**

#### ***Dureza***

El equipo utilizado para realizar este ensayo se muestra en la figura 8.

Para el ensayo de dureza Shore A se ha utilizado un durómetro con un intervalo de medida de 5 Shore(figura), mientras que para medir la dureza Shore D se ha utilizado un aparato con sensibilidad de 1 unidad Shore(figura). En ambos aparatos se ha usado un calibrante para asegurar su buen funcionamiento(figura). El aparato que se ha usado para medir la escala Shore D se encuentra perfectamente calibrado, mientras que en el utilizado para medir Shore A se observa un valor entre 55-60, estimado en 58, cuando el valor debería ser de 60.



**Figura 7** Durómetros



**Figura 8** Soporte

## ***Densidad***

Se ha empleado la balanza PG 50-S, junto con su kit para medir la densidad, de la empresa Mettler Toledo



**Figura 9** Equipo del ensayo de densidad

## ***Ultrasonidos***

En este ensayo se ha utilizado el equipo ECHOGRAPH 1095(figura) con un palpador de doble cristal(figura).



**Figura 10** Equipo US

## ***Conductividad térmica***

El equipo utilizado para realizar este ensayo es el analizador de conductividad térmica TCi de la empresa C-Therm, mostrado a continuación con una probeta, colocada para realizar el ensayo.



**Figura 11** Equipo ensayo de conductividad térmica

Antes de realizar el ensayo se ha comprobado la calibración del equipo con una probeta hecha de Pyrex. El intervalo aceptable que exige el equipo para este calibrante

se sitúa entre 1.085-1.2 W/mK, mientras que el valor nominal es 1.143 W/mK, el resultado obtenido por el ensayo ha sido de 1.127 W/mK, lo que se sitúa dentro del rango y difiere un 1.4% respecto del valor nominal.

### ***Compresión***

Para realizar este ensayo se ha usado un equipo montado con platillos circulares de diámetro notablemente superior al de las probetas ensayadas. A continuación se muestra un ejemplo del ensayo en marcha



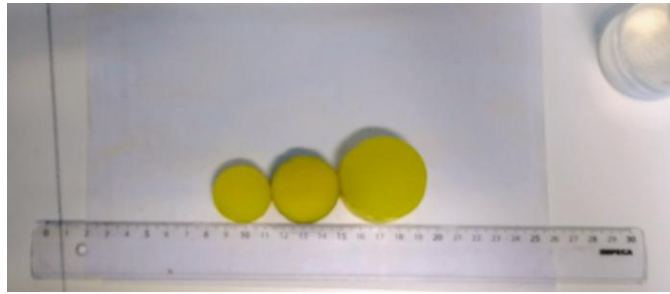
**Figura 12** Ensayo de compresión

### ***Hinchamiento***

En este ensayo se han introducido las probetas en botes rellenos de acetona (figura 14), y se han extraído al cabo de 14 días (figura 15)



**Figura 13** Ensayo de hinchamiento



**Figura 14** Probetas después del ensayo de hinchamiento

### **ANEXO III NORMAS UNE-ISO**

Las normas que se han seguido para realizar los ensayos han sido:

- UNE-ISO 7619-1: Caucho vulcanizado o termoplástico. Determinación de la dureza de indentación Parte I: Método del durómetro( dureza Shore), Febrero 2011, AENOR
- UNE-ISO 7743: Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos. Determinación de las propiedades esfuerzo/deformación en compresión, Enero 2016, AENOR



Febrero 2011

### TÍTULO

**Caucho vulcanizado o termoplástico**

**Determinación de la dureza de indentación**

**Parte 1: Método del durómetro (dureza Shore)**

*Asbber, vulcanizad o termoplástico. Determinación of indentation hardness. Part 1: Durometer method (Shore hardness).*

*Gummielastiek vulkanizad o thermoplastiek. Afmetingsbepaling de de elasticiteit per indrukmeting. Deel 1: Meting met een durometer (duurmet Schor).*

### CORRESPONDENCIA

Esta norma es idéntica a la Norma Internacional ISO 7619-1:2010.

### OBSERVACIONES

### ANTECEDENTES

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico AEN/CTN 53 Plásticos y caucho cuyo Secretario desempeña ANAIP-COFACO.

# norma española

UNE-ISO 7743

Enero 2016

## TÍTULO

Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos

Determinación de las propiedades esfuerzo/deformación en compresión

*Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of compression stress-strain properties.*

*Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique. Détermination des propriétés de compression/déformation en compression.*

## CORRESPONDENCIA

Esta norma es idéntica a la Norma Internacional ISO 7743:2011.

## OBSERVACIONES

Esta norma anula y sustituye a la Norma UNE 53536:2001.

## ANTECEDENTES

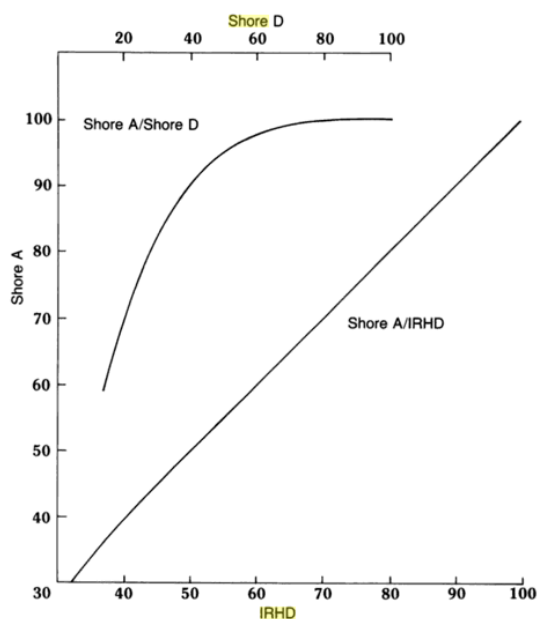
Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico ABN/UTN 53 Plásticos y caucho cuya Secretaría desempeña ANAIP-COFACO.

## ANEXO IV RESULTADOS

En este anexo se exponen detalladamente todos los resultados obtenidos en los ensayos, y cálculos derivados de ellos, realizados.

### ***Dureza***

En la gráfica siguiente se puede observar la comparación entre las distintas escalas de dureza



**Gráfica 15** Conversión entre escalas de dureza

Para las medidas de dureza se muestra la media de todas las realizadas para cada formulación.

Tipo 1			Tipo 1.1			Tipo 2		
Dureza Shore			Dureza Shore			Dureza Shore		
Formulación	A	D	Formulación	A	D	Formulación	A	D
75/74	75,6	26,0	65/65-66	69,5	21,2	85/84-85	83,5	32,3
75/76	76,3	26,0	65/67	70,2	21,5	85/86	85,2	33,3
80/78-79	79,0	29,0	70/70	72,6	23,3	90/90-91	89,0	41,1
80/80	79,8	30,0	70/72	74,0	24,0	90/92	90,7	44,7
85/84	83,5	34,9	75/75	75,4	26,3	95/93-94	92,0	45,8
85/86	85,4	35,7	75/77	77,0	27,0	95/95	93,0	48,2
90/89-90	86,5	39,3	80/78-79	79,0	29,5			
90/90-91	88,0	41,3	80/80-81	80,0	30,0			
95/93-94	90,3	44,6	85/83-84	84,0	34,8			
95/95	93,0	44,4	85/86	84,1	35,0			
			90/89	87,0	38,8			
			90/91-92	89,6	43,0			
			95/93-94	92,2	43,1			
			95/95	93,2	47,8			

## Velocidad de propagación de ultrasonidos

Tipo 1			Tipo 1,1			Tipo 2		
	v(m/s)			v(m/s)			v(m/s)	
Formulación	Superior	Inferior	Formulación	Superior	Inferior	Formulación	Superior	Inferior
75/74	2551,82	2534,36	65/65-66	2602,95	2547,337	85/84-85	2587,91	2590,46
75/76	2564,67	2484,73	65/67	2646	2615,37	85/86	2587,91	2583,66
80/78-79	2630,3	2564,675	70/70	2637,36	2512,635	90/90-91	2569,33	2584,51
80/80	2641,8	2652,07	70/72	2640,91	2519,595	90/92	2592,29	2598,258
85/84	2566,59	2602,35	75/75	2569,74	2568,89	95/93-94	2605,3	2612,33
85/86	2574,37	2684,35	75/77	2569,74	2489,96	95/95	2582,81	2585,36
90/89-90	2576,9	2571,724	80/78-79	2562,15	2542,69			
90/90-91	2582,81	2611,32	80/80-81	2578,47	2585,36			
95/93-94	2587,2	2636,38	85/83-84	2569,95	2498,46			
95/95	2574,37	2708,26	85/86	2556,28	2508,4			
			90/89	2569,95	2494,75			
			90/91-92	2545,98	2558,53			
			95/93-94	2597,51	2611,47			
			95/95	2582,42	2603,47			

## Densidad

Tipo 1		Tipo 1,1		Tipo 2	
Formulación	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Formulación	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Formulación	$\rho(\text{g/cm}^3)$
75/74	1,1958	65/65-66	1,1913	85/84-85	1,0988
75/76	1,1942	65/67	1,1938	85/86	1,1025
80/78-79	1,1967	70/70	1,1924	90/90-91	1,1191
80/80	1,2088	70/72	1,1941	90/92	1,1275
85/84	1,2008	75/75	1,1963	95/93-94	1,117
85/86	1,1996	75/77	1,1917	95/95	1,1279
90/89-90	1,2029	80/78-79	1,1976		
90/90-91	1,2002	80/80-81	1,1985		
95/93-94	1,2036	85/83-84	1,2012		
95/95	1,2018	85/86	1,1964		
		90/89	1,1984		
		90/91-92	1,2052		
		95/93-94	1,2011		
		95/95	1,2023		

## Espesor

Tipo 1			Tipo 1.1			Tipo 2		
	e(mm)			e(mm)			e(mm)	
Formulación	Antes lijado	Después lijado	Formulación	Antes lijado	Después lijado	Formulación	Antes lijado	Después lijado
75/74	12,48	11,78	65/65-66	12,44	11,76	85/84-85	12,65	11,92
75/76	12,4	11,86	65/67	12,51	11,78	85/86	12,66	11,98
80/78-79	12,5	11,78	70/70	12,65	11,94	90/90-91	12,66	11,8
80/80	12,55	11,8	70/72	12,5	11,94	90/92	12,65	11,94
85/84	12,58	11,86	75/75	12,47	11,58	95/93-94	12,72	11,98
85/86	12,62	11,94	75/77	12,41	11,62	95/95	12,67	11,96
90/89-90	12,43	11,96	80/78-79	12,46	11,66			
90/90-91	12,57	11,98	80/80-81	12,55	11,84			
95/93-94	12,63	11,94	85/83-84	12,45	11,78			
95/95	12,61	11,88	85/86	12,48	11,76			
			90/89	12,57	11,82			
			90/91-92	12,44	11,8			
			95/93-94	12,61	11,84			
			95/95	12,63	11,98			

## Diámetro

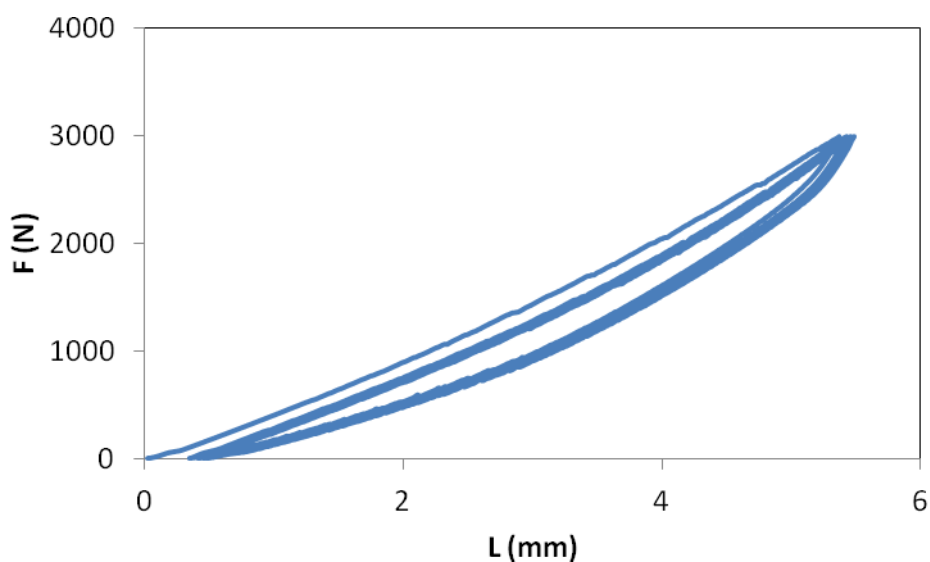
Tipo 1			Tipo 1.1			Tipo 2		
	D(mm)			D(mm)			D(mm)	
Formulación	Antes lijado	Después lijado	Formulación	Antes lijado	Después lijado	Formulación	Antes lijado	Después lijado
75/74	27,8	27,3	65/65-66	28,18	26,92	85/84-85	28,44	27,54
75/76	27,86	27,28	65/67	28,44	27,26	85/86	28,46	27,62
80/78-79	28,04	27,28	70/70	28,34	27,2	90/90-91	28,54	27,66
80/80	28,4	27,52	70/72	28,34	27,4	90/92	28,58	27,8
85/84	28,24	27,52	75/75	28,16	27,22	95/93-94	28,5	27,84
85/86	28,3	27,54	75/77	28,46	27,46	95/95	28,64	27,9
90/89-90	28,3	27,64	80/78-79	28,04	27,2			
90/90-91	28,5	27,88	80/80-81	28,26	27,6			
95/93-94	28,34	27,7	85/83-84	28,34	27,4			
95/95	28,5	27,82	85/86	28,48	27,66			
			90/89	28,52	27,7			
			90/91-92	28,5	27,8			
			95/93-94	28,5	27,62			
			95/95	28,52	27,76			

## Conductividad térmica

Tipo 1			Tipo 1.1			Tipo 2		
	k(W/m k)			k(W/m k)			k(W/m k)	
Formulación	Superior	Inferior	Formulación	Superior	Inferior	Formulación	Superior	Inferior
75/74	0,308	0,311	65/65-66	0,316	0,309	85/84-85	0,303	0,299
75/76	0,337	0,304	65/67	0,299	0,312	85/86	0,296	0,3
80/78-79	0,311	0,305	70/70	0,308	0,31	90/90-91	0,299	0,311
80/80	0,321	0,311	70/72	0,302	0,305	90/92	0,296	0,298
85/84	0,312	0,311	75/75	0,302	0,307	95/93-94	0,3	0,302
85/86	0,317	0,316	75/77	0,324	0,311	95/95	0,301	0,305
90/89-90	0,329	0,32	80/78-79	0,31	0,313			
90/90-91	0,312	0,31	80/80-81	0,314	0,305			
95/93-94	0,31	0,314	85/83-84	0,323	0,328			
95/95	0,315	0,311	85/86	0,303	0,34			
			90/89	0,311	0,314			
			90/91-92	0,322	0,325			
			95/93-94	0,307	0,316			
			95/95	0,298	0,309			

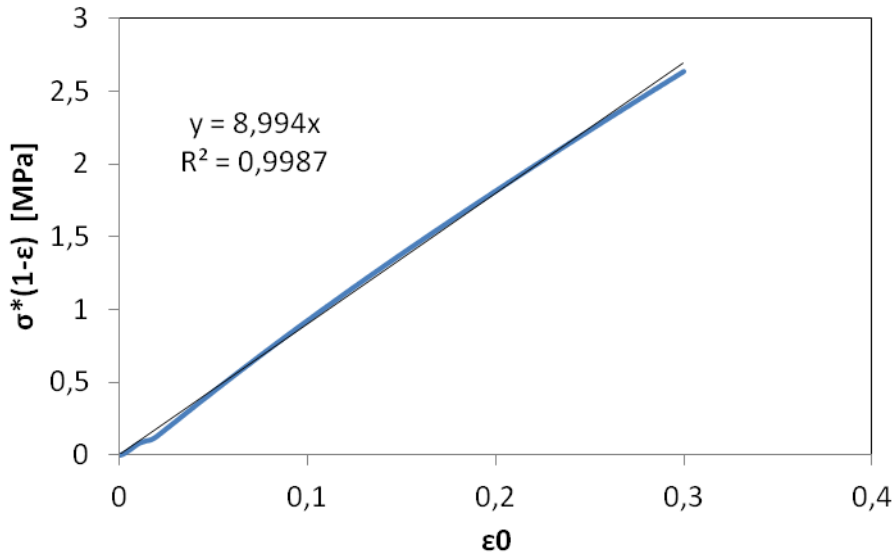
## Compresión

A continuación se muestra un ejemplo de la curva obtenida mediante el ensayo de compresión.



**Gráfica 16** Curva de compresión (1.1-65/67)

Un ejemplo del ajuste realizado para calcular E por medio del método 1 se muestra a continuación



Gráfica 17 Método 1 (1-75/76)

Tipo 1				Tipo 1.1				Tipo 2			
	E (Mpa) (Métodos)				E (Mpa) (Métodos)				E (Mpa) (Métodos)		
Formulación	1	2	3	Formulación	1	2	3	Formulación	1	2	3
75/74	8,4438	8,3843	10,113	65/65-66	6,6488	6,6513	7,4353	85/84-85	9,5038	9,974	12,384
75/76	8,994	9,2319	10,945	65/67	7,5819	7,9809	9,1522	85/86	9,6259	10,042	12,932
80/78-79	9,887	9,7735	12,931	70/70	7,3834	7,3658	9,7855	90/90-91	14,917	15,471	20,282
80/80	10,319	10,538	13,053	70/72	8,345	8,3912	10,904	90/92	19,396	20,045	27,087
85/86	14,392	15,013	20,05	75/75	8,5562	8,6212	11,401	95/93-94	21,922	22,438	32,332
85/84	13,13	13,095	17,543	75/77	9,4231	9,6848	12,581	95/95	25,264	25,813	39,636
90/89-90	18,189	18,778	25,291	80/78-79	10,899	11,131	14,549				
90/90-91	20,44	21,253	29,241	80/80-81	10,55	10,777	14,142				
95/93-94	26,789	27,625	36,466	85/86	14,862	15,762	19,666				
95/95	40,84	40,593	61,667	85/83-84	14,563	15,025	19,247				
				90/89	20,083	21,086	24,296				
				1.1-90/91-92	25,678	25,772	32,298				
				95/93-94	33,94	33,375	46,583				
				95/95	48,271	46,438	69,7				

### Módulo elástico

Los modelos teóricos calculados a partir de la dureza han sido calculados en el intervalo de dureza 60-95 Shore A

Dureza(Shore A)	E (Mpa)		
	Gent	Ruess	IWK(corrección)
60	3,61	5,88	6,72
65	4,43	7,71	7,67
70	5,52	10,11	8,83
75	7,05	13,25	10,34
80	9,35	17,37	12,46
85	13,18	22,76	15,81
90	20,84	29,83	22,22
95	43,83	39,10	40,88

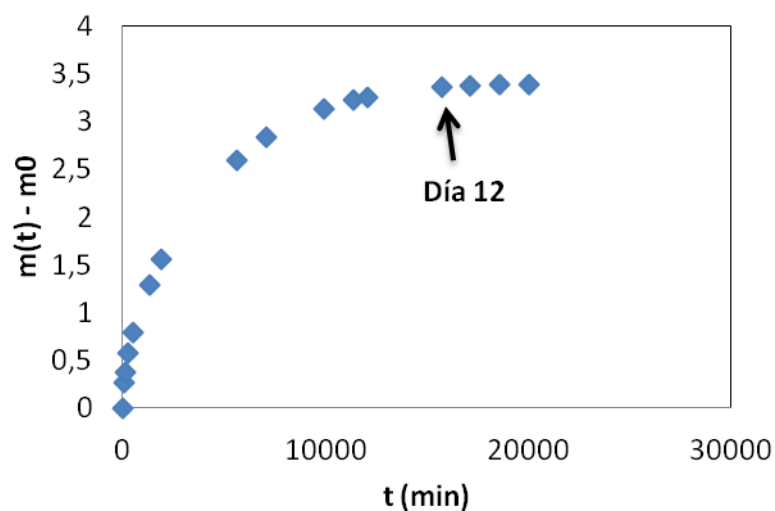
Para calcular el módulo a partir de la función de error y de la fórmula de  $Q_i$  se dan valores del módulo entre 5 y 25, y a partir de estos se calcula la dureza correspondiente en la escala Shore A

E	Shore A	
	Error	$Q_i$
5	68,630597	36,4196105
6	73,0260359	39,6526877
7	76,67747	42,5383571
8	79,747821	45,1320773
9	82,3530318	47,477883
10	84,5791437	49,6112178
11	86,4920079	51,5609562
12	88,1432514	53,3508752
13	89,5740991	55,0007443
14	90,8179665	56,5271449
15	91,9022781	57,9440946
16	92,8497645	59,2635299
17	93,6794223	60,4956822
18	94,4072473	61,6493751
19	95,0467846	62,7322609
20	95,6095694	63,7510105
21	96,105466	64,7114676
22	96,5429456	65,6187742
23	96,9293094	66,4774739
24	97,2708674	67,2915973
25	97,5730896	68,0647331

## Hinchamiento

A continuación se muestra la curva de de la masa frente al tiempo de la probeta prueba utilizada para comprobar el tiempo necesario para alcanzar la saturación.





**Gráfica 18** Gráfica saturación de la probeta muestra

Tipo 1				Tipo 1.1				Tipo 2			
	m (g)				m (g)				m (g)		
Formulación	Día 0	Día 14	% hinchamiento	Formulación	Día 0	Día 14	% hinchamiento	Formulación	Día 0	Día 14	% hinchamiento
75/74	9,604	20,652	115,0354019	65/65-66	9,9594	26,087	161,9334498	85/84-85	8,951	14,26	59,31180874
75/76	9,45	23,79	151,7460317	65/67	9,618	41,25	328,8833437	85/86	8,967	14,563	62,40660199
80/78-79	9,608	19,85	106,5986678	70/70	9,826	25,145	155,9027071	90/90-91	9,105	12,86	41,24107633
80/80	9,695	19,11	97,11191336	70/72	9,817	26,93	174,320057	90/92	9,153	12,99	41,92068174
85/84	9,647	17,44	80,78159013	75/75	9,648	20,85	116,1069652	95/93-94	9,178	12,55	36,74003051
85/86	9,734	16,99	74,54283953	75/77	9,585	19,587	104,3505477	95/95	9,222	12,605	36,68401648
90/89-90	9,746	16,213	66,35542787	80/78-79	9,346	19,9	112,9253156				
90/90-91	9,823	15,87	61,55960501	80/80-81	9,687	19,058	96,73789615				
95/93-94	9,687	14,89	53,71115929	85/83-84	9,646	17,475	81,16317645				
95/95	9,605	14,8	54,08641333	85/86	9,745	16,98	74,24320164				
				90/89	9,66	16,512	70,93167702				
				90/91-92	9,679	15,23	57,35096601				
				95/93-94	9,692	14,8	52,70326042				
				95/95	9,643	14,21	47,36077984				

El grado de entrecruzamiento se ha calculado con la media de cada pareja de probetas y se muestran los resultados en función de R y R'/B.

Tipo 1			Tipo 1.1			Tipo 2		
	GE (mol/kg)			GE (mol/kg)			GE (mol/kg)	
R	FH	E	R	FH	E	R'/B	FH	E
12	0,783	0,888	18	0,470	0,721	1,17	1,522	1,184
10	0,967	1,071	15	0,501	0,799	1,07	4,900	2,345
8	1,741	1,610	12	0,971	1,029	1	5,800	3,030
5	2,038	2,007	10	1,145	1,166			
4	2,928	4,525	8	1,516	1,617			
			5	1,916	2,271			
			4	3,824	5,437			